



FI000095216B

(B) (11) KUULUTUSJULKAIKU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

96216

C (45) Patentti myönnetty  
Patent mäldelat 27 05 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 08F 10/02, 2/34, 2/06

**S U O M I - F I N L A N D**  
(FI)**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökaning	945926
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.12.94
(24) Alkupäivä - Löpdag	16.12.94
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	15.02.96
(44) Nähtäväksipanoni ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.02.96

(71) Hakija - Sökande

1. Borealis Polymers Oy, PL 330, 06101 Porvoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Palmroos, Ari, Haltiakuja 4 F 19, 04230 Kerava, (FI)
2. Harlin, Ali, Kärppärinne 1, 01450 Vantaa, (FI)
3. Ahvenainen, Antero, Kevätkukantie 11 A, 06400 Porvoo, (FI)
4. Takakarhu, Jouni, Trongårdsparken 59, 2800 Lyngby, Danmark, (DK)
5. Sahila, Aimo, Tursontie 4 B 7, 04200 Kerava, (FI)

(74) Asiamies - Ombed: Neste Oy, Patenttipalvelu

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Prosessi polyeteenin valmistamiseksi  
Process för framställning av polyeten

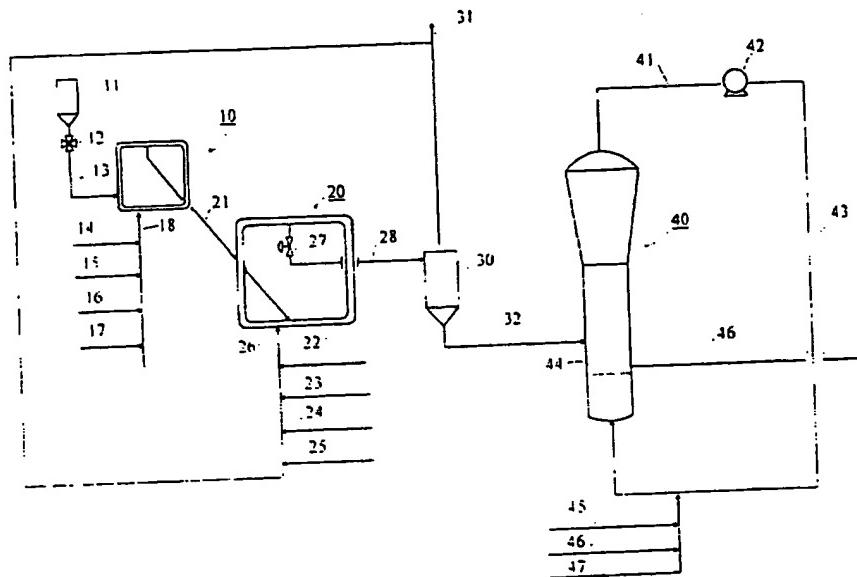
(56) Viitejulkaisut - Anförläda publikationer

FI A 911180 (C 08F 10/00), US A 4368291 (C 08F 2/34)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee prosessia polyeteenikompositoiden valmistamiseksi eteeniä polymeroivan katalyytistä ja kokatalyytistä muodostuvan katalyytijärjestelmän läsnäollessa ainakin yhdessä monivaiheisessa reaktiosekvenssissä, jossa ensimmäisessä vaiheessa eteeniä ja valinnaisesti vetyä ja komonomeeriä polymeroidaan loop-reaktorissa alhaalla kichuvassa hiilivetyvälaineessa eteeniä polymeroivan katalyytin ja kokatalyytin läsnäollessa viipyimään ja reaktiolämpötilan ollessa sellaiset, että reaktorissa muodostuvan etenipolymerin osuus prosessin loppuotteesta on vähintään 1-20 p-%, vaiheesta poistuvaa reaktioesta siirretään toiseen vaiheeseen, jossa polymerointia jatketaan loop-reaktorissa lisäämällä eteeniää, vetyä sekä valinnaisesti inerttiä hiilivetyä, komonomeeria ja kokatalyyttiä viipyimään ollessa ainakin 10 minuuttia, reaktioesta poistetaan loop-reaktorista ja ainakin oleellinen osa reaktioväliaineesta poistetaan ja polymeeri siirretään kolmanteen vaiheeseen, jossa polymeroinni suoritetaan loppuun kaasufaasireaktorissa lisätyn eteenin ja valinnaisesti vedyn, komonomeerien ja kokatalyytin läsnäollessa.

Uppfinningen avser en process för framställning av polyetenkompositioner i närvaro av eten polymeriserande katalytsystem som uppstår av katalyt och samkatalyt i åtminstone en reaktionsekvens med flera steg, där i första steget eten och valbart väte och sammomomer polymeriseras i en loop-reaktor (10) i lågt kokande kolvätemedium i närvaro av katalyt och samkatalyt, varvid dröjtiden och reaktionstemperaturen är sådana, att andelen av i reaktorn bildande eten-polymer från slutproduktien är mellan 1-20 v-%, reaktionsblandningen från steget överflyttas till andra steget, där polymeriseringen fortsätts i en loop-reaktor genom att tillägga eten, väte och valbart inert kolväte, sammomonerer och samkatalyt, varvid dröjtiden är åtminstone 10 minuter, reaktionsblandningen avlägsnas från loop-reaktorn och åtminstone en väsentlig del av reaktionsmedium avlägsnas och polymeren överflyttas till tredje steget, där polymeriseringen slutförs i gasfasreaktor i närvaro av tilläggseten och valbart väte, sammomonerer och samkatalyt.



## Prosessi polyeteenin valmistamiseksi

- Keksintö koskee prosessia polyteenin valmistamiseksi, jolla on parannetut fysikaaliset ominaisuudet. Erityisesti eksintö koskee jatkuvatoimista monivaiheprosessia multimodaisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavien polyteenien valmistamiseksi, jotka soveltuват lujien putkimateriaalien ja hyvän jännityssäätölykeston omaavien kaapeliteistimateriaalien valmistamiseen, ulkonäältään hyvien ja alhaisen geelimääärän omaavien filmilaatujen valmistamiseen sekä puhallettujen tuotteiden, kuten pullojen valmistamiseen.
- 10 Yleisesti polyteenimateriaalien lujuusominaisuudet riippuvat molekyylipainosta. Mitä suurempi molekyylipaino, sitä korkeampia ovat elastisuus-, jäykkyys- ja virumaominaisuudet. Tietysti käyttötarkoituksissa, kuten valmistettaessa kalvoja, pulloja, kaapelinpäälysteitä ja putkia ekstrusio- ja puhallusmenetelmillä, korkean molekyylipainon ja kapean molekyylipainojakautuman omaava polyteeni ei ole tyydyttävä sen huonoista virtausominaisuksista ja huonosta prosessoitavuudesta johtuen. Siksi on ehdotettu erilaisia tapoja leveän molekyylipainojakautuman omaavan polyteenin valmistamiseksi.
- 15 Eräs tapa molekyylipainojakautuman leventämiseksi on sekoittaa alhaisen ja korkean molekyylipainon omaavia polyteenijakeita joko mekaanisesti tai liuoksessa. Mekaanisella sekoituksella on kuitenkin vaikea saada aikaan riittävän homogeenista tuotetta ja liuossekoituksessa tarvitaan kalliita laitteistoja, joten nämä menetelmät ovat joko epätaloudellisia tai epätyydyttäviä.
- 20 :
- 25 Molekyylipainojakautuman leventämistä on yritetty saada aikaan myös sopivien katalyyttien valinnalla. Tällä tavalla aikaansaattava molekyylipainojakautuman leventyminen on kuitenkin melko rajoitettua. Myös katalyyttien aktiivisuus pyrkii laskemaan nopeasti ja sen takia tuotteesta joudutaan poistamaan katalyyttijäämiä pesemällä, mikä tekee prosessista epätaloudellisen.
- 30 Molekyylipainojakautuman leventämiseksi tunnetaan myös erilaisia kaksivaiheprosesseja käyttäen erilaisia vetykonsentraatioita eri vaiheissa. Tämä voidaan saada aikaan joko polymeroimalla korkeassa vetykonsentraatiossa ensimmäisessä vaiheessa ja alhaisessa vetykonsentraatiossa toisessa vaiheessa, tai päinvastoin. Ensimmäisessä vaiheessa joudut

taan poistamaan reagoimattomat kaasut ja vety ensimmäisen vaiheen jälkeen. Jälkimmäisessä tapauksessa tavanomaiset Ziegler-katalyytit pyrkivät menettämään aktiivisuuttaan polymeroinnin kuluessa ensimmäisessä vaiheessa. Polymeroitumisnopeus, joka on alussa korkea, alenee toisessa vaiheessa johtuen katalyytin alentuneesta aktiivisuudesta ja korkeasta vetylitoisuudesta. Sen seurauksena viipymääika toisessa reaktorissa tulee paljon suuremmaksi kuin ensimmäisessä reaktorissa. Tämä merkitsee suurempaa reaktorikokoa toisessa vaiheessa ja koko prosessin vaikeampaa hallittavuutta.

- Kaksivaiheprosesseissa voidaan tunnetusti käyttää erilaisia polymerointimenetelmiä.
- 10 Tunnettuja kaksivaiheprosesseja ovat esimerkiksi nestefaasi-nestefaasiprosessit, kaasufaasi-kaasufaasiprocessit ja nestefaasi-kaasufaasiprocessit. Esilläoleva keksintö koskee sellaista monivaiheprosessia, jossa sovelletaan sekä nestefaasi-nestefaasipolymerointia että nestefaasi-kaasufaasipolymerointia. Esimerkinä nestefaasi-nestefaasipolymeroinnista voidaan mainita esimerkiksi EP 580 930, jossa sovelletaan kahta peräkkäistä loop-reaktoria.
- 15 Esimerkkeinä nestefaasi-kaasufaasipolymerointiprosesseista voidaan mainita referensseinä GB 1 532 231, US 4 368 291, US 4309 521, US 4 368 304 ja FI 86867. Viimeksi mainittu julkaisu koskee spesifisesti prosessia, jossa valmistetaan bimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavaa polyeteeniä loop-reaktorin ja kaasufaasireaktorin muodostamassa yhdistelmässä. Ensimmäisessä reaktiovaiheessa loop-reaktoriin syötetään eteeniä, katalyyttiä ja kokatalyyttiä sekä inerttiä alhaalla kiehuvaa hiilivetyä sekä edullisesti vetyä eteenin polymeroimiseksi viipymäajan reaktorissa ollessa ainakin 10 minuuttia, ainakin huomattava osa reaktioväliaineesta erotetaan ja polymeeri siirretään yhteen tai useampaan kaasufaasireaktoriin, missä polymerointi suoritetaan loppuun eteenin ja valinnaisesti vedyn ja komonomeerin läsnäollessa.
- 20

25

- Esilläoleva keksintö koskee sellaista jatkuvatoimista monivaiheprosessia eteenin polymeroimiseksi, joka sisältää kolmen peräkkäisen polymerointireaktorin muodostaman sekvenssin. On tunnettu ja erilaisissa julkaisuissa ehdotettua käyttää kolmivaiheprosesseja, joissa voidaan soveltaa liuos-, suspensio- tai kaasufaasipolymerointia. Yleensä tälläiset julkaisut kuitenkin sisältävät sen opetuksen, että kaikissa vaiheissa käytetään samanlaista polymerointia tai että peräkkäiset polymerointivaiheet suoritetaan kaikki samassa reaktorissa. Esimerkinä tälläisistä julkaisuista voidaan mainita US-patentti 4 336 352, joka varsinai-

- sesti koskee polyteenikompositioita, jotka koostuvat kolmesta erilaisesta polyteenistä. Julkaisussa esitetään kuitenkin myös mahdollisuus käyttää komposition valmistukseen erilaisia kolmivaiheprosesseja. Eräs esitetty vaihtoehto sisältää sekvenssin, jossa ensimmäisessä vaiheessa polymeroidaan polyteeniä, jolla on hyvin korkea keskimääräinen molekyylipaino eli 400.000-6.000.000 ja tiheys 880-960 g/dm<sup>3</sup> ja tämän jakeen osuus lopputuotteesta on 1-10 p-%. Seuraavassa polymerointivaiheessa tuotetaan polyteeniä, jonka molekyylipaino on 1000-100.000 ja tiheys 940-980 g/dm<sup>3</sup>. Kolmannessa polymerointivaiheessa tuotetaan polyteeniä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 100.000-1.000.000 g/dm<sup>3</sup> ja tiheys välillä 900-970 g/dm<sup>3</sup>. Tässä julkaisussa ilmoitetaan, että polymerointi voidaan suorittaa käyttäen suspensiopolymerointia, liuospolymerointia tai kaasufaasipolymerointia, mutta ei sitä, että eri polymerointivaiheissa voitaisiin käyttää erilaista polymerointitapaa. Esimerkeissä on sovellettu suspensiopolymerointia.

- Yleisesti voidaan todeta, että käytettäessä mitä tahansa monivaiheprosessia samalla joudutaan sitoutumaan enemmän tai vähemmän samantyyppisten tuotteiden valmistukseen. Tuoteominaisuksiin vaikuttavat katalyyttien valinnan lisäksi reaktio-olosuhteet, jotka vaikuttavat katalyyttien aktiivisuusominaisuksiin ja morfologiaominaisuksiin sekä tuotejakeiden morfologiaominaisuksiin. Reaktio-olosuhteiden valintaa taas rajoittaa olennaisesti valittu prosessikonfiguraatio ja siinä käytettävät reaktorityyppit. Erityisesti on huomattava, että erityyppiset lopputuotteet, kuten puhallusvalutuotteet, kalvotuotteet ja putkituotteet vaativat usein erilaisia ominaisuuksia, joiden kaikkien aikaansaaminen tunnetun tekniikan mukaisilla prosesseilla on vaikeaa.

- Siten esiintyy tarvetta sellaiselle monivaiheprosessille, jolla voidaan tuottaa multimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakatumman omaavan polyteeniä hyvin laajaa tuotevalikoimaa varten.

- Keksinnön mukaisesti on havaittu, että tunnetuissa kaksi- ja useampivaiheisissa polyteenin polymerointiprosesseissa esiintyvät haittapuolet ja puutteellisuudet pyrittäessä valmistamaan multimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakatumman omaavan polyteeniä hyvin laajaa tuotevalikoimaa varten voidaan välttää käyttämällä tietynlaista kolmen peräkkäisen reaktorin yhdistelmää, joissa kussakin suoritetaan eteenin polymerointi tietyissä olosuhteissa.

sesti koskee polyteenikompositioita, jotka koostuvat kolmesta erilaisesta polyteenistä. Julkaisussa esitetään kuitenkin myös mahdollisuus käyttää komposition valmistukseen erilaisia kolmivaiheprosesseja. Eräs esitetty vaihtoehto sisältää sekvenssin, jossa ensimmäisessä vaiheessa polymeroidaan polyteeniä, jolla on hyvin korkea keskimääräinen molekyylipaino eli 400.000-6.000.000 ja tiheys 880-960 g/dm<sup>3</sup> ja tämän jakeen osuus lopputuotteesta on 1-10 p-%. Seuraavassa polymerointivaiheessa tuotetaan polyteeniä, jonka molekyylipaino on 1000-100.000 ja tiheys 940-980 g/dm<sup>3</sup>. Kolmannessa polymerointivaiheessa tuotetaan polyteeniä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 100.000-1.000.000 g/dm<sup>3</sup> ja tiheys välillä 900-970 g/dm<sup>3</sup>. Tässä julkaisussa ilmoitetaan, että polymerointi voidaan suorittaa käytäen suspensiopolymerointia, liuospolymerointia tai kaasufaasipolymerointia, mutta ei sitä, että eri polymerointivaiheissa voitaisiin käyttää erilaista polymerointitapaa. Esimerkeissä on sovellettu suspensiopolymerointia.

Yleisesti voidaan todeta, että käytettäessä mitä tahansa monivaiheprosessia samalla joudutaan sitoutumaan enemmän tai vähemmän samantyyppisten tuotteiden valmistukseen. Tuoteominaisuksiin vaikuttavat katalyyttien valinnan lisäksi reaktio-olosuhteet, jotka vaikuttavat katalyyttien aktiivisuusominaisuksiin ja morfologiaominaisuksiin sekä tuotejakeiden morfologiaominaisuksiin: Reaktio-olosuhteiden valintaa taas rajoittaa olennaisesti valittu prosessikonfiguraatio ja siinä käytettävät reaktorityypit. Erityisesti on huomattava, että erityyppiset lopputuotteet, kuten puhallusvalutuotteet, kalvotuotteet ja putkituotteet vaativat usein erilaisia ominaisuuksia, joiden kaikkien aikaansaaminen tunnetun tekniikan mukaisilla prosesseilla on vaikeaa.

Siten esiintyy tarvetta sellaiselle monivaiheprosessille, jolla voidaan tuottaa multimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakatuman omaavaa polyteeniä hyvin laajaa tuotevalikointia varten.

- Keksinnön mukaisesti on havaittu, että tunnetuissa kaksi- ja useampivaiheisissa polyteenin polymerointiprosesseissa esiintyvät haittapuolet ja puutteellisuudet pyrittäessä valmistamaan multimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavaa polyteeniä hyvin laajaa tuotevalikoimaa varten voidaan välittää käyttämällä tietynlaista kolmen peräkkäisen reaktorin yhdistelmää, joissa kussakin suoritetaan eteenin polymerointi tietystä olosuhteissa.

Siten keksintö koskee jatkuvatoimista prosessia polyteenikompositoiden valmistamiseksi eteeniä polymeroivan katalyytistä ja kokatalyytistä muodostuvan katalyyttijärjestelmän läsnäollessa monivaiheisessa reaktiosekvenssissä, joka muodostuu peräkkäisistä nestefaasi-ja kaasufaasipolymeroinneista. Keksinnön mukainen prosessi käsittää ainakin yhden reaktiosekvenssin, jossa ensimmäisessä vaiheessa eteeniä ja valinnaisesti vetyä ja komonomeeriä polymeroidaan loop-reaktorissa alhaalla kiehuvassa hiilivetyväliaineessa eteeniä polymeroivan katalyytin ja kokatalyytin läsnäollessa viipymääjan ja reaktiolämpötilan ollessa sellaiset, että reaktorissa muodostuvan eteenipolymeerin osuus prosessin lopputuotteesta on välillä 1-20 p-%, vaiheesta poistuvaa reaktioesta siirretään toiseen 5 10 15

vaiheeseen, jossa polymerointia jatketaan loop-reaktorissa lisäämällä eteeniä, vetyä sekä valinnaisesti inerttiä hiilivetyä, komonomeerejä ja kokatalyyttiä viipymääjan ollessa ainakin 10 minuuttia, reaktioesta poistetaan loop-reaktorista ja ainakin oleellinen osa reaktioväliaineesta poistetaan ja polymeeri siirretään kolmanteen vaiheeseen, jossa polymerointi suoritetaan loppuun kaasufaasireaktorissa lisätyn eteenin ja valinnaisesti vedyn, komonomeerien ja kokatalyytin läsnäollessa.

Siten keksinnön mukainen prosessi voidaan erään näkökannan mukaisesti katsoa sisältävän kolmivaiheekvenssin, joka muodostuu peräkkäisistä loop-reaktorista, loop-reaktorista ja kaasufaasireaktorista, joissa jokaisessa toimitaan tietyissä olosuhteissa. Tälläistä kolmivaiheekvenssiä ja sen avulla aikaansaatavia etuja ei ole kuvattu missään aikaisemmassa alan 20 25 julkaisussa.

: Keksinnön mukainen prosessi voidaan erään toisen näkökannan mukaisesti katsoa sisältävän kaksivaiheprosessin, joka muodostuu loop-reaktorista ja sitä seuraavasta yhdestä tai useammasta kaasufaasireaktorista, jolloin loop-reaktorin syöttö käsittää tavanomaisten inertin hiilivedyn, monomeerien ja vedyn lisäksi myös eteenipolymeeriä, joka on tuotettu erillisessä loop-reaktorissa tietyissä olosuhteissa ja tietyllä tavalla. Keksinnön mukaisesti on havaittu, että tämän prosessin operointia sekä syntyvän polymeerin ominaisuuksia on voidaan edelleen parantaa, kun loop-reaktoriin syötetään lisäksi polymeeriä, joka on 30 polymeroitu erillisessä loop-reaktorissa tietyissä olosuhteissa.

Keksinnön mukaisella prosessilla saavutetaan lukuisia etuja. Ensinnäkin prosessi aikaansaamalla suuren joustavuuden valmistaa molekyylirakenteeltaan erilaisia polymeerejä ja keinon

- mukauttaa tuotteet täyttämään eri käyttötarkoitusten asettamat vaatimukset. Prosessin avulla voidaan optimoida katalyytin aktiivisuusprofiilit eri reaktiovaiheissa. Edelleen prosessin avulla voidaan optimoida sekä kaasufaasireaktoriin syötettävän tuotteen että lopputuotteen morfologiaominaisuudet. Loop-reaktorin käyttö mahdollistaa hyvän lämmön-  
 5 siirto- ja sekoitustehon ansiosta suuret tuotantonopeudet lyhyellä viipymäajalla, mutta viipymääikajakautuma on leveä. Tästä on normaalisti seurausena se, että osa katalyytistä pääsee lähes reagoimattomana kaasufaasireaktoriin, jossa se reagoi erittäin suuren molekyylipainon tuotekksi, jolloin tuloksena on ongelmia esimerkiksi korkeina geelipitoisuuksina. Keksinnön mukaisessa prosessissa polymeeripartikkelienviipymääikajakautumas-  
 10 sa aikaansaadaan huomattava kavennus, mikä johtaa homogeenisempiin lopputuotteisiin, koska polymeeripartikkelim reagoivat prosessin eri vaiheissa keskenään entistä enemmän samalla tavalla. Edelleen kaasufaasireaktoria edeltävässä loop-reaktorissa voidaan käyttämällä suuria vetytaloisuuksia valmistaa erittäin korkean sulaindeksin omaavaa polymerejaetta, mistä tunnetuissa prosesseissa normaalisti seuraa korkeasta vetytaloisuudesta  
 15 johtuvia loop-reaktorin operointiongelmia, hienojakeiden määrän huomattavaa kasvua ja edelleen ongelmia kaasufaasireaktorin operoinnissa ja tuotteenkäsittelysysteemeissä sekä huononnuksia lopputuotteen ominaisuuksissa. Keksinnön mukaisessa prosessissa toisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin syötetään kuitenkin suhteellisen korkean molekyylipainon omaavaa polymerejaetta, joka aikaansa sen, että toisen vaiheen loop-reaktorissa  
 20 hienojakeiden määrä ei oleellisesti kasva huolimatta siitä, että tässä vaiheessa tuotetaan korkean sulaindeksin ja alhaisen molekyylipainon omaavaa jaetta. Prosessin optimaalisen toiminnan kannalta on oleellista, että ensimmäisen vaiheen reaktori on nimenomaan loop-reaktori ja että volyyymiltään pinen tuoteaje tuotetaan ensimmäisessä reaktiovaiheessa. Näitä ja muita prosessilla saavutettavia etuja kuvataan jäljempänä prosessin yksityiskohtaisen selostuksen yhteydessä.  
 25

- Keksinnön mukaisen prosessin ensimmäisenä vaiheena on siten loop-reaktoripolymerointi, jossa eteeniä polymeroidaan alhaalla kiehuvassa hiilivetyväliaineessa eteeniä polymeroivan katalyyttisysteemin läsnäollessa. Tälle vaiheelle on tunnusomaista se, että reaktio-olosuhteet valitaan tietyllä tavalla tiettyjen tuoteominaisuuksien saavuttamiseksi ja että reaktiosuspensio kokonaisuudessaan syötetään toisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin ilman väliaineen ja monomeerien tai vedyn erotusta.

Siten reaktio-olosuhteet, erityisesti lämpötila- ja paineolosuhteet, viipymääka ja valinnaisesti syötettävän vedyn määrä valitaan siten, että ensimmäisen vaiheen reaktorissa syntyvän tuotteen määrä on määrittyissä rajoissa ja että tuotteella on tietty ominaisuudet.

- 5 Oleellista tälle vaiheelle on ensiksi se, että polymeeriä tuotetaan suhteellisen vähäinen määrä, eli 1-20 p-%, edullisesti 5-15 p-% prosessin lopputuotteen määrästä. Tällä aikaan saadaan toisen vaiheen loop-reaktoripolymeroinnille suotuisat olosuhteet ja lisäksi reaktiojärjestyksestä johtuen tarvittava reaktorikoko voi olla oleellisesti pienempi kuin jäljempänä seuraavassa loop-polymeroinnissa. Lisäksi on olellista, että ensimmäisen 10 vaiheen reaktori on nimenomaan loop-reaktori, jolloin tuotteensiirto seuraavaan loop-reaktoriin voidaan suorittaa vain paine-eroon perustuen eikä tarvita mitään tuotteensiirto-järjestelmiä kuten esimerkiksi siinä tapauksessa, että ensimmäisenä reaktorina käytettäisiin kaasufaasireaktoria.
- 15 Toiseksi on olellista, että ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa tuotettavan polymeerijakeen sulaindeksi on oleellisesti pienempi kuin seuraavassa loop-reaktorissa syntyvän tuotteen sulaindeksi. Tämä saadaan aikaan sinänsä tunnetulla tavalla rajoittamalla loop-reaktoriin syötettävän vedyn määrää, mikäli sitä käytetään. Tämä on erityisen edullista siinä tapauksessa, että prosessin toisen vaiheen loop-reaktorissa käytetään erittäin korkeita 20 vetytuloisuksia, minkä esimerkiksi suomalaisen patentin FI186867 mukainen prosessi mahdollistaa, jolloin siten tuotetaan erittäin korkean sulaindeksin ja alhaisen molkyylipainon omaavaa tuotetta. Tällainen polymeeri on suhteellisen haurasta ja siitä johtuen toisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa voi syntyä haluttua korkeampi määrä hienojakeita, jotka vaikuttavat haitallisesti kaasufaasireaktorin operointiin ja tuotteenkäsittelyjärjestelmän 25 toimivuuteen.

- 30 Keksinnön mukaisessa prosessissa nämä haitat eliminoidaan siis siten, että ensimmäisessä loop-reaktorissa tuotetaan polymeeriä, jonka sulaindeksi on alhaisempi kuin jälkimmäisessä loop-reaktorissa tuotettavan polymeerin sulaindeksi. Tällainen polymeeri pysyy paremmin koossa ja tuottaa vähemmän hienojakeita ja syötettäessä tätä polymeeriä jälkimmäiseen loop-reaktoriin polymeroituminen jatkuu ilman että hienojakeiden määrä kasvaa myöhempien prosessivaiheiden kannalta liian suureksi.

- Siten ensimmäisessä reaktio-olosuhteet valitaan siten, että tuotettavan polymeerin sulaindeksi MFR<sub>2</sub> on välillä 0,01-50, edullisesti välillä 0,05-10. Tämä voidaan ilmaista myös siten, että syntyvän polymeerin moolimassan on oltava tietyissä rajoissa. Keksinnön mukaisessa ensimmäisessä loop-reaktorissa syntyvän polymeerin molekyylipaino on
- 5      vähintään 25 % lopputuotteen molekyylipainosta, mutta enintään 5 kertaa suurempi kuin lopputuotteen molekyylipaino. Edullisesti ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa tuotetaan polymeeriä, jonka molekyylipaino on välillä 150.000-600.000 ja tiheys välillä 920-975 g/d<sup>3</sup>, edullisesti suurempi kuin 940 g/dm<sup>3</sup>.
- 10     Ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa voidaan kuitenkin valmistaa myös eteenikopolymeria, johon on polymeroinnissa lisätty komonomeerinä pienehkö määrä C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefiinia komponentin tiheyden saattamiseksi alueelle 920-950 kg/m<sup>3</sup>, edullisesti alueelle 920-945 kg/m<sup>3</sup>. Tällainen kopolymeeri lisättynä toisen vaiheen loop-reaktorin ja kolmannen vaiheen kaasufaasireaktorin muodostamaan osavaiheeseen vaikuttaa edullisesti lopputuotteen komonomeerijakautumaan ja molekyylipainojakautumaan, jolloin lopputuotteen jännityssäriolyminaisuudet paranevat oleellisesti. Tällainen lopputuote soveltuu siten erinomaisesti esimerkiksi putkituotteiden valmistukseen.
- 15     :

- Kopolymeerin muodostamisessa käytettävä komonomeeri voi olla mikä tahansa C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefini tai niiden seokset. Siten ko. komonomeeri voidaan valita esimerkiksi ryhmästä 20     1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni tai niiden seokset. Komonomeerin määrä kopolymeerissä voidaan valita väliltä 0,5-10 p-%.

- 25     Reaktiopaine ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa valitaan edullisesti suuremmaksi kuin jälkimmäisessä loop-reaktorissa. Tällöin tuotteen siirto loop-reaktorista on mahdollisimman helppoa, koska reaktioseos kokonaisuudessaan siirretään jälkimmäiseen loop-reaktoriin korkeammasta paineesta alempaan paineeseen. Siten reaktori paine voidaan valita suhteellisen laajoissa rajoissa, esimerkiksi väliltä 40-90 bar, edullisesti väliltä 50-70 bar, edellyttäen kuitenkin, että paine on korkeampi kuin seuraavassa loop-reaktorissa. Tuotteen siirto 30     seuraavaan loop-reaktoriin voi tapahtua joko jaksottain tai jatkuvasti.

Myös reaktiolämpötila voidaan valita suhteellisen laajoissa rajoissa ottaen kuitenkin huomioon edellä esitettyt tuotteen ominaisuuksiin ja tuotemääriin liittyvät rajoitukset.

Loop-reaktorissa käytetään edullisesti alhaisempia lämpötiloja kuin toisen vaiheen loop-reaktorissa, jotta katalyytin aktiivisuus pystytään pitämään halutussa, riittävän alhaisessa arvoissa. Reaktiolämpötila ensimmäisessä loop-reaktorissa voidaan siten valita väliltä 20-100 °C, edullisesti väliltä 40-80 °C. Polymeerin viipymäaika reaktorissa voidaan valita väliltä 10 minuuttia ja 2 tuntia, edullisesti väliltä 0,5 h - 1 tuntia.

- 5 Ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa voidaan käyttää katalyytinä mitä tahansa eteenipo-lymeerien valmistukseen sopivaa katalyyttiä. Sellaisia ovat mm. Ziegler-katalyytit, jotka sisältävät siirtymämetallia Periodisen alkuainetaulukon ryhmistä IV, V tai VI yhdessä 10 kokatalyyttien, tavallisesti alkyylialumiiniyhdisteiden kanssa. Suositeltava siirtymämetalli on titaani ja katalyytit voivat olla tuettuja, eli epäorgaanisella kantajalla kuten silika, alumina tai silika-alumina. Katalyyteinä voidaan käyttää myös uudentyyppisiä metal-loseenikatalyyttejä yhdessä kokatalyyttien kanssa tai ilman niitä.
- 15 Edelleen on suositeltavaa, että koko prosessissa käytettävä katalyytimääärä syötetään ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin, jolloin toisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin ja sitä seuraavaan kaasufaasireaktoriin ei syötetä lisäkatalyyttiä. Sensijaan kokatalyyttiä voidaan syöttää joko pelkästään edeltävään loop-reaktoriin tai myös jälkimäisiin reaktoreihin ja eri reaktoreihin syötettävien kokatalyyttien ei tarvitse olla samoja.
- 20 Katalyytti ja kokatalyytti voidaan syöttää loop-reaktoriin joko erikseen tai yhdistettynä.

- : Loop-reaktoriin syötetään polymerointiväliaineeksi alhaalla kiehuvaan inerttiä hiilivetyä. Esimerkkejä sopivista hiilivedyistä ovat alifaattiset hiilivedyt kuten propaani, butaani, pentaani ja heksaani. Edullisia hiilivetyjä ovat erikoisesti propaani ja isobutaani. On mahdollista käyttää myös yhden tai useamman edellä esitetyn hiilivedyn seosta. Loop-reaktorissa syntyvän polymeerin suspensiota inertissä hiilivedyssä syötetään ilman inerttien komponenttien ja monomeerien erotusta jaksottain tai jatkuvasti suoraan jälkimäiseen 25 loop-reaktoriin, joka toimii alemmassa paineessa kuin edeltävä loop-reaktori. Joissakin tapauksissa voi olla edullista, että ennen syöttämistä toisen vaiheen loop-reaktoriin ainakin osa reaktioväliaineesta, kuten mahdollisesti käytettävää vetyä tai komonomeeriä poistetaan 30 ennen syöttämistä toisen vaiheen loop-reaktoriin.

Keksinnön mukaisen prosessin toinen ja kolmas vaihe yhdessä muodostavat osavaiheen,

- joka koostuu loop-reaktorista ja sitä seuraavasta yhdestä tai useammasta kaasu-  
faasireaktorista suomalaisen patentin FI86867 mukaisesti. Tässä osavaiheessa valmistetaan  
edullisesti bimodaalista ja/tai molekyylipainojakautumaltaan leveää eteenipolymeeriä siten,  
että loop-reaktorissa tuotetaan molekyylipainoltaan alhaista eteenipolymeerijaaetta ja  
5 kaasufaasireaktorissa tai -reaktoreissa tuotetaan korkean molekyylipainon omaavaa  
polymeerijaaetta.

- Siten toisen vaiheen loop-reaktoriin syötetään ensimmäisestä loop-reaktorista tuleva reak-  
tioeos, joka sisältää aktiivista katalyyttiä ja kokatalyyttiä sisältävää polymeeriä, inerttiä  
10 väliainetta, monomeeriä ja valinnaisesti vetyä. Lisäksi tähän reaktoriin syötetään tuoreetta  
monomeeriä, vetyä, valinnaista komonomeeriä ja valinnaista kokatalyyttiä. Loop-reaktori  
voi olla tavanomaista rakennetta, johon sisältyvät elimet eri syöttökomponenttien syöttämi-  
seksi reaktoriin, elimet polymeeri-hilivetyssuspension kierrättämiseksi reaktorin läpi, läm-  
mänsiirtoelimet polymerointilämmön poistamiseksi ja elimet polymeerisuspension  
15 poistamiseksi reaktorista ja syöttämiseksi jäljempänä olevaan kaasufaasireaktoriin.

Polymerointiväliaineena käytetään edullisesti samaa inerttiä hilivetyä kuin ensimmäisen  
vaiheen loop-reaktorissa, mutta ei vältämättä. Erittäin sopivia väliaineita ovat mm.  
propaani ja butaani, erikoisesti propaani.

- 20 Reaktioseosta, jonka muodostaa ensimmäisen vaiheen loop-reaktorista peräisin oleva  
reaktioeos yhdessä lisätyn tuoremonomeerin, vedyn, valinnaisen komonomeerin ja  
kokatalyytin kanssa, kierrätetään jatkuvasti reaktorin läpi, jolloin muodostuu lisää  
partikkeliuodossa olevaa polyteenin suspensiota hilivetyväliaineessa. Loop-reaktorin  
25 olosuhteet valitaan siten, että vähintään 20 p-%, mutta mieluimmin 40-90 p-% kokonais-  
tuotannosta polymeroidaan tässä loop-reaktorissa. Lämpötila voidaan valita väliltä 75-110  
°C, edullisesti väliltä 85-100 °C. Reaktoripaine voidaan valita väliltä 40-90 bar, edullisesti  
väliltä 50-65 bar edellyttäen kuitenkin, että reaktoripaine on alhaisempi kuin edeltävän  
loop-reaktorin paine. Viipymäajan tulee olla vähintään 10 minuuttia, mutta edullisesti  
30 kuitenkin välillä 1-2 tuntia. Vedyn moolisuhde eteeniin valitaan riippuen halutun lopputuotteeseen laadusta, mutta bimodaalisten tai trimodaalisten polyteenien valmistuksessa se  
tulee olemaan välillä 0,1-1.

Erityisiä etuja saavutetaan, kuten suomalaisessa patentissa FI86867 on esitetty, jos inerttinä hiilivetyaineena käytetään propaania ja reaktio suoritetaan olosuhteissa, joissa lämpötila ja paine ovat yläpuolella sen reaktioseoksen vastaavien kriittisten pisteiden, jonka muodostavat eteeni, propaani, vety ja mahdollinen komonomeeri, mutta lämpötila on kuitenkin alhaisempi kuin muodostuvan polymeerin sulamispiste. Siten lämpötila loop-reaktorissa on edullisesti välillä 95-110 °C ja paine välillä 60-90 bar.

Käytämällä ylikriittistä propaanifaasia on mahdollista käyttää korkeampia vetykonsentraatioita kuin alikriittisissä olosuhteissa olisi mahdollista. Tuotteen liukenedminen on vähäisempää ja hiilivedyn (propaani) ja vedyn erottaminen flash-teknikkalla on helpompaa. 10 Lisäksi vaikka käytettäisiin erittäin korkeita vetykonsentraatioita tässä loop-reaktorissa syntyvien hienojakeiden määrä on alhaisempaa, koska reaktorissa jatketaan ensimmäisessä loop-reaktorissa valmistetun ja paremman koossapysyvyyden omaavan tuotteen polymerointia.

15 Tässä loop-reaktorissa tuotetaan alhaisen molekyylipainon jaetta, jolla on edullisesti molekyylipaino välillä 5000-50000, molekyylipainojakautuma  $M_w/M_n$  on välillä 2,5-9 ja sulaindeksi  $MFR_2$  on välillä 10-2000 g/10 min. Mieluiten tällä komponentilla on suhteellisen korkea tiheys, edullisesti 950-980 kg/m<sup>3</sup> ja korkea sulaindeksi  $MFR_2$ , edullisesti 150-200. Erityisesti käytettäessä tässä loop-reaktorissa inerttinä hiilivetyä propaania ja suorittamalla polymerointi ylikriittisissä olosuhteissa, loop-reaktorissa voidaan tuottaa erittäin korkean sulaindeksin omaavaa tuotetta. Keksinnön mukaisen prosessin edeltävän 20 loop-polymerointivaiheen ansiosta sulaindeksi voidaan nostaa erittäin korkealle ilman edellä mainittuja reaktorin operointiongelmia ja lopputuotteessa esiintyviä morfologiahaittoja. Tuotteen osuus kaasufaasireaktorista tai viimeisestä kaasufaasireaktorista poistuvasta 25 lopputuotteesta on edullisesti 40-80 %.

Reaktioesta poistetaan joko jatkuvasti tai jaksottain tavanomaisella tavalla tästä loop-reaktorista. Inertti hiilivetyseos, ylimääräinen monomeeri ja vety poistetaan polymeeri-30 partikkeleista tavanomaisella esimerkiksi flash-teknikkalla ja ne voidaan kierrättää takaisin joko samaan loop-reaktoriin tai edeltävään loop-reaktoriin.

Konsentroitu polymeeriseos syötetään sitten kaasufaasireaktoriin. Tämä reaktori voi olla

- tavanomainen leijupetireaktori, vaikka muunkin tyypissä kaasufaasireaktoreita voidaan käyttää. Leijupetireaktorissa peti käsittää muodostuneita ja kasvavia polymeerihiukkasia samoin kuin polymeerijakeen mukana tullutta vielä aktiivista katalyyttiä. Peti pidetään fluidisoidussa tilassa johtamalla kaasumaisia komponentteja, esimerkiksi eteeniä sellaisella virtausnopeudella, joka saa hiukkaset toimimaan fluidina. Fluidisointikaasu voi sisältää myös inerttnejä kantokaasuja, kuten typpeä, sekä haluttaessa vetyä modifiointiaineena.

- Käytettävä kaasufaasireaktori voi toimia lämpötila-alueella 60-115 °C, edullisesti 70-115 °C ja reaktoripaine välillä 10-25 bar eteenin osapaineen ollessa välillä 2-20 bar. Vedyn moolisuhde eteeniin on edullisesti alhaisempi kuin loop-reaktorissa, eli esimerkiksi välillä 10 0-10 mol-%.

- Kaasufaasireaktorista poistuva tuote sisältää siten ensimmäisen ja toisen vaiheen loop-reaktoreista tulevat jakeet sekä kaasufaasireaktorissa syntyvän jakeen, jonka laskennallinen molekyylipaino  $M_w$  on välillä 300.000-900.000 ja molekyylipainojakautuma on välillä 4,5-12. Tämän jakeen osuus koko lopputuotteesta on edullisesti 59-40 p-%. Laskennallinen molekyylipaino saadaan esimerkiksi laskemalla geelpermeatiokromatografialla mitatuista loop-reaktoreissa tuotettujen jakeiden sekä lopputuotteen molekyylipainojakatumista.

- 20 Keksinnön mukainen prosessi ei ole rajoitettu pelkästään sellaiseen suoritusmuotoon, jossa kaasufaasireaktoreita on edelläkuvatulla tavalla ainoastaan yksi. Kaasufaasireaktoreita voi olla peräkkäin kaksi tai useampia, milloin tämä tuotteen ominaisuuksien tai prosessin säätelyn kannalta katsotaan tarpeelliseksi.
- 25 Keksinnön mukaista prosessia kuvataan lähemmin seuraavassa viittaamalla oheiseen kuvioon, joka esittää keksinnön mukaisen prosessin periaatteellista virtauskaaviota. Ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktoria on merkitty viitenumeroilla 10. Katalyyttiä syötetään katalyyttisäiliöstä 11 katalyyttisyöttimen 12 avulla katalyytin siirtolinjan 13 kautta loop-reaktoriin 10. Eteeniä linjasta 14, alhaalla kiehuvalle inerttiä hiilivetyvälinettä 30 linjasta 15, valinnaisesti vetyä linjasta 16 ja valinnaista komonomeeriä linjasta 17 syöttää loop-reaktoriin 10 linjan 18 kautta. Kokatalyyttiä voidaan syöttää joko linjan 13 kautta yhdessä katalyytin kanssa tai erikseen esimerkiksi linjan 18 kautta. Loop-reaktorissa 10 reaktioesta kierrätetään sopivilla kierrätyselimillä (ei esitetty) ja samalla polymeritu-

mislämpöä poistetaan jäähdystämällä reaktoria tai reaktioseosta jäähdyyssysteemin (ei esitetty) avulla.

- Loop-reaktorista 10 polymeeri-hiilivetyseosta poistetaan edullisesti suoraan toisen polymeroointivaiheen loop-reaktoriin 20 linjan 21 kautta tai vaihtoehtoisesti jaksottain toimivan venttiilin (ei esitetty) avulla. Loop-reaktorissa 20 polymerointia jatketaan lisäämällä laimenninta linjasta 22, eteenä linjasta 23, vetyä linjasta 24 ja valinnaista komonomeeria linjasta 25 linjan 26 kautta. Loop-reaktoriin 20 voidaan lisätä myös valinnaista kokatalyyttiä tavanomaisella tavalla (ei esitetty).

- 10 Loop-reaktorista 20 polymeeri-hiilivetyseos syötetään yhden tai useamman poistoventtiilin 27 ja tuotteen siirtolinjan 28 kautta flash-erottimeen 30. Polymeerihiukkasista poistetut hiilivetyväliaine, jäljellä oleva monomeeri ja vety poistetaan flash-erottimesta 30 joko laimentimen talteenottoyksikköön (ei esitetty) linjan 31 kautta tai takaisin loop-reaktoriin 15 20 linjan 26 kautta. Polymeeripartikkelit siirretään flash-erottimesta 30 siirtolinjan 32 kautta kaasufaasireaktoriin 40.

- Kaasufaasireaktorin 40 alaosassa on polymeeripartikkelien muodostama peti, joka pidetään leijutilassa tavanomaisella tavalla kierrättämällä reaktorin 40 huipusta poistuvia kaasuja 20 kompressorin 42 ja lämmönvaihtimen (ei esitetty) läpi linjan 43 kautta reaktorin 40 alaosaan tavanomaisella tavalla. Reaktori 40 on edullisesti, mutta ei välttämättä, varustettu sekoittimella (ei esitetty). Reaktori 40 alaosaan voidaan sinäsä tunnetulla tavalla johtaa eteenä linjasta 45, valinnaista komonomeeria linjasta 46 ja vetyä linjasta 47. Tuotetta poistetaan reaktorista 40 jatkuvasti tai jaksottain siirtolinjan 46 kautta tuotteen talteenotto- 25 tosysteemiin (ei esitetty).

**Patenttivaatimukset:**

1. Prosessi polyteenikompositoiden valmistamiseksi eteeniä polymeroivan katalyytistä ja kokatalyytistä muodostuvan katalyyttijärjestelmän läsnäollessa monivaiheisessa reaktiosekvenssissä, joka muodostuu peräkkäisistä nestefaasi- ja kaasufaasipolymeroinneista, tunnettu siitä, että prosessi käsittää ainakin yhden jatkuvatoimisen reaktiosekvenssin, jossa ensimmäisessä vaiheessa eteeniä ja valinnaisesti vetyä ja komonomeeriä polymeroidaan loop-reaktorissa (10) alhaalla kiehuvassa hiilivetyväliaineessa eteeniä polymeroivan katalyytin ja kokatalyytin läsnäollessa viipymään ja reaktiolämpötilan ollessa sellaiset, että reaktorissa (10) muodostuvan eteenipolymeerin osuus prosessin lopputuotteesta on välillä 1-20 p-%, vaiheesta poistuvaa reaktioseosta siirretään toiseen vaiheeseen, jossa polymerointia jatketaan loop-reaktorissa (20) lisäämällä eteeniä, vetyä sekä valinnaisesti inerttiä hiilivetyä, komonomeerejä ja kokatalyyttiä viipymään ja ollessa ainakin 10 minuuttia, reaktioseosta poistetaan loop-reaktorista (20) ja ainakin oleellinen osa reaktioväliaineesta poistetaan ja polymeeri siirretään kolmanteen vaiheeseen, jossa polymerointi suoritetaan loppuun kaasufaasireaktorissa (40) lisätyn eteenin ja valinnaisesti vedyn, komonomeerien ja kokatalyytin läsnäollessa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että katalyyttiä syötetään ainoastaan mainittuun ensimmäiseen polymerointivaiheeseen ja että kokatalyyttiä syötetään mainittuun ensimmäiseen polymerointivaiheeseen ja valinnaisesti toisen ja/tai kolmannen vaiheen loop-reaktoriin (20) ja/tai kaasufaasireaktoriin (40).
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että mainitussa ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (10) tuotetun polymeerin sulaindeksi on alhaisempi kuin jälkimmäisen vaiheen loop-reaktorissa (20) tuotetun polymeerin sulaindeksi.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että ensimmäisessä polymerointivaiheessa polymerointioloosuheet on valittu siten, että syntyvän eteenipolymeerin sulaindeksi  $MFR_2$  on välillä 0,01-50 ja toisessa polymerointivaiheessa olosuheet on valittu siten, että syntyvän eteenipolymeerijakeen sulaindeksi  $MFR_2$  on välillä 10-2000.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että mainitussa ensimmäisessä polymerointivaiheessa tuotetun eteenipolymeerin molekyylipainon suhde mainitusta kolmannesta polymerointivaiheesta poistuvan lopputuotteen molekyylipainoon on välillä 0,25-5.
- 5 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että reaktiolämpötila mainitun ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (10) on välillä 20-100 °C, edullisesti välillä 40-80 °C ja viipymäaika välillä 10 minuuttia - 2 tuntia.
- 10 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että loop-reaktorissa käytetään inerttinä hiilivetyä propaania ja että mainitussa toisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (20) reaktoripaine ja reaktiolämpötila on valittu siten, että inertin hiilivedyn, monomeerin ja vedyn muodostama reaktiofluidi on ylikriittisessä tilassa.
- 15 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (10) tuotetaan eteenipolymeeriä, jonka molekyylipaino on välillä 150.000-600.000 ja tiheys välillä 940-970 g/dm<sup>3</sup>, ja että toisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (20) tuotetaan eteenipolymeeriä, jonka molekyylipaino on välillä 5000-50.000 ja tiheys välillä 950-980 g/dm<sup>3</sup>.
- 20 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa tuotetaan eteenipolymeeriä, jonka molekyylipaino on pienempi kuin 400.000.
- : 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1-7 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että ensimmäisessä polymerointivaiheessa loop-reaktoriin (10) syötetään komonomeerina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefiinia sellainen määrä, että reaktorissa (10) syntyvän tuotteen tiheys on alueella 910-950 g/dm<sup>3</sup>.
- 30 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että komonomeeri on valittu ryhmästä 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni tai niiden seokset.
- : 12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että kolman-

96216

15

nen polymerointivaiheen kaasufaasireaktoriin (40) syötetään komonomeerinä C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefiinia.

## Patentkrav:

1. Process för framställning av polyetenkompositioner i närvaro av eten polymeriserande katalytsystem som uppstår av katalyt och samkatalyt i en reaktionsekvens med flera steg, 5 som består av successiva vätskefas- och gasfaspolymerisationer, kännetecknad därav, att processen omfattar åtminstone en kontinuerlig reaktionssekvens, där i första steget eten och valbart väte och sammonomer polymeriseras i en loop-reaktor (10) i lågt kokande kolvätemedium i närvaro av katalyt och samkatalyt som polymerisar eten, varvid dröjtiden och reaktionstemperaturen är sådana, att andelen av i reaktorn (10) bildande eten- 10 polymer från slutprodukten är mellan 1-20 v-%, reaktionsblandning från steget överflyttas till andra steget, där polymeriseringen fortsätts i en loop-reaktor (20) genom att tillägga eten, väte och valbart inert kolväte, sammonomerer och samkatalyt, varvid dröjtiden är åtminstone 10 minuter, reaktionsblandning avlägsnas från loop-reaktor (20) och åtminstone en väsentlig del av reaktionsmedium avlägsnas och polymeren överflyttas till tredje steget, 15 där polymeriseringen slutförs i en gasfasreaktor (40) i närvaro av tilläggseten och valbart väte, sammonomerer och samkatalyt.
2. Process enligt patentkrav 1, kännetecknad därav, att katalyt inmatas bara till nämnda första polymeriseringsteget och att samkatalyt inmatas till nämnda första polymeriseringsteget och valbart till andra och/eller tredje stegets loop-reaktor (20) och/eller gasfasreaktor (40). 20
3. Process enligt patentkrav 1 eller 2, kännetecknad därav, att polymeren producerad i det nämnda första polymeriseringstegets loop-reaktor (10) har smältindex, som är lägre än smältindex av polymeren producerad i det senare stegets loop-reaktor (20). 25
4. Process enligt patentkrav 3, kännetecknad därav, att polymeriseringsomständigheterna i det första polymeriseringsteget har valts så, att smältindex MFR<sub>2</sub> av den uppstående etenpolymeren är mellan 0,01 - 50 och i andra polymeriseringssteget omständigheterna har valts så, att smältindex MFR<sub>2</sub> av den uppstående etenpolymerfraktionen är mellan 10 - 3000. 30
5. Process enligt något av de föregående patentkraven, kännetecknad därav, att förhål-

landet mellan molekylvikt av etenpolymeren producerad i det första polymeriseringsteget och molekylvikt av slutprodukten avlägsnade det nämnda tredje polymeriseringssteget är mellan 0,25-5.

- 5    6. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att reaktionstemperatur i loop-reaktorn (10) av det nämnda första polymeriseringsteget är mellan 20-100 °C, fördelaktigt mellan 40-80 °C och dröjtid är mellan 10 minuter och 2 timmar.
- 10   7. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att som inert kolväte används propan och att i loop-reaktorn (20) av det nämnda andra polymeriseringsteget reaktortryck och reaktortemperatur har valts så, att reaktionfluid som bildas av inert kolväte, monomer och väte är i överkritisk tillstånd.
- 15   8. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att i loop-reaktorn (10) av det första polymeriseringsteget produceras etenpolymer, som har molekylvikten mellan 150.000-600.000 och densiteten mellan 940-970 g/dm<sup>3</sup>, och att i andra polymeriseringstegets loop-reaktor (20) produceras etenpolymer, som har molekylvikten mellan 5000-50.000 och densiteten mellan 950-980 g/dm<sup>3</sup>.
- 20   9. Process enligt patentkrav 8, **kännetecknad därav**, att i loop-reaktorn av det första polymeriseringsteget produceras etenpolymer, vars molekylvikt är mindre än 400.000.
- 25   10. Process enligt något av de patentkraven 1-7, **kännetecknad därav**, att i det första polymeriseringsteget till loop-reaktorn (10) inmatas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefin som sammonomer en sådan mängd, att den i reaktorn (10) bildade produktens densitet är mellan 910-950 g/dm<sup>3</sup>.
- 30   11. Process enligt patentkrav 10, **kännetecknad därav**, att sammonomeren har valts ur gruppen 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-okten eller deras blandningar.
12. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att till gasfasreaktorn (40) av det tredje polymeriseringsteget inmatas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefin som sammonomer.

100-12-345 345-345

96216

